

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-218464
 (43)Date of publication of application : 27.08.1993

(51)Int.Cl.

H01L 31/04
 H01L 21/20

(21)Application number : 04-016506
 (22)Date of filing : 31.01.1992

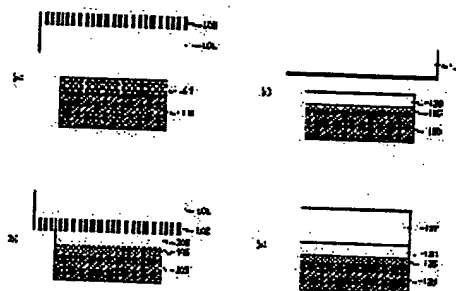
(71)Applicant : CANON INC
 (72)Inventor : NISHIDA AKIYUKI
 SAKAGUCHI KIYOBUMI
 YONEHARA TAKAO

(54) SEMICONDUCTOR SUBSTRATE AND SOLAR CELL AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a semiconductor substrate composed of a metal substrate and an epitaxial layer of high quality formed on it and a thin film crystal solar cell formed thereof.

CONSTITUTION: A porous Si layer 102 is formed on an Si wafer 101 by anodization, and a non-single crystal Si layer 104 previously laid on a metal substrate 103 is brought into contact with the porous Si layer 102, which is thermally treated not only to turn the non-single crystal Si layer 104 into a single crystal silicon layer 106 through solid-phase growth making the porous Si layer 102 serve as seed crystal but also to form a silicide layer at an interface between the metal substrate 103 and the single crystal silicon layer 106. The porous Si layer 102 is removed through a selective etching method to separate the single crystal silicon layer 106 from the Si wafer 101, whereby a semiconductor substrate of two-layered structure composed of metal a metal layer and a single crystal Si layer. Furthermore, an epitaxial Si layer 107 is grown on the single crystal Si layer 106, and thus a solar cell can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-218464

(43) 公開日 平成5年(1993)8月27日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/04 21/20		9171-4M 7376-4M 7376-4M	H 0 1 L 31/04	A X

審査請求 未請求 請求項の数20(全 11 頁)

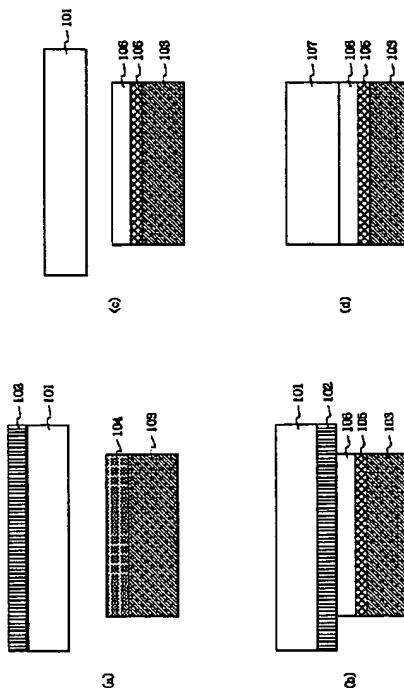
(21) 出願番号	特願平4-16506	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成4年(1992)1月31日	(72) 発明者	西田 彰志 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	坂口 清文 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	米原 隆夫 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 丸島 儀一

(54) 【発明の名称】 半導体基体と太陽電池の製造方法及びこれらの方法により得られた半導体基体と太陽電池

(57) 【要約】

【目的】 金属基板上に良質なエピタキシャルSi層を形成した半導体基体とそれを用いた薄膜結晶太陽電池とを得る方法を提供する。

【構成】 Siウエハ101上に陽極化成により多孔質Si層102を形成し、金属基板103上に堆積しておいた非単結晶Si層104の表面と前記多孔質Si102の表面とを接触させ、熱処理を行なって固相成長により多孔質Si層を種結晶として非単結晶Si層を単結晶シリコン層106にするとともに金属基板103/単結晶シリコン層界面にシリサイド層を形成する。選択的エッチング法により多孔質Siを除去して前記Siウエハと単結晶シリコン層106を分離し、金属/単結晶Si2層構造の半導体基体を得る。単結晶Si106上にさらにエピタキシャルSi層107を成長させて太陽電池を形成する。



BEST AVAILABLE COPY

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属/半導体2層構造の半導体基体の製造方法において、

- i) 金属基体上に非単結晶シリコン層を堆積する工程と、
 - ii) 単結晶シリコン基体の表面を多孔質化する行程と、
 - iii) 前記金属基体上の非単結晶シリコン層の表面と前記単結晶シリコン基体上の多孔質層の表面とを接触させる工程と、
 - iv) 熱処理により前記多孔質層に面した前記非単結晶シリコン層を固相エピタキシャル成長させて単結晶化すると同時に前記金属基体と前記非単結晶シリコンとの界面にシリサイド層を形成する工程と、
 - v) 選択的エッチングにより前記多孔質層を除去して前記単結晶シリコン基体と前記金属基体上の単結晶化シリコン層とを分離する工程と、
- を含むことを特徴とする半導体基体の製造方法。

【請求項2】 前記非単結晶シリコン層が非晶質シリコン層である請求項1に記載の半導体基体の製造方法。

【請求項3】 前記多孔質層が陽極化成により形成される請求項1に記載の半導体基体の製造方法。

【請求項4】 前記選択的エッチングがフッ酸とアルコールおよび過酸化水素水との混合液を用いて行なわれる請求項1に記載の半導体基体の製造方法。

【請求項5】 前記非単結晶シリコン層の堆積中あるいは堆積後に前記非単結晶シリコン層中に不純物を導入する請求項1に記載の半導体基体の製造方法。

【請求項6】 固相エピタキシャル膜を用いた太陽電池の製造方法において、

- i) 金属基体上に非単結晶シリコン層を堆積する工程と、
 - ii) 単結晶シリコン基体の表面を多孔質化する行程と、
 - iii) 前記金属基体上の非単結晶シリコン層の表面と前記単結晶シリコン基体上の多孔質層の表面とを接触させる工程と、
 - iv) 熱処理により前記多孔質層に面した前記非単結晶シリコン層を固相エピタキシャル成長させて単結晶化すると同時に前記金属基体と前記非単結晶シリコンとの界面にシリサイド層を形成する工程と、
 - v) 選択的エッチングにより前記多孔質層を除去して前記単結晶シリコン基体と前記金属基体上の単結晶化シリコン層とを分離する工程と、
 - vi) 薄膜エピタキシャル成長法により前記単結晶化シリコン層上にシリコンエピタキシャル層を成長させる工程と、
 - vii) 前記エピタキシャル層表面に半導体接合を形成する工程と、
- を含むことを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項7】 前記非単結晶シリコン層が非晶質シリコン層である請求項6に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項8】 前記多孔質層が陽極化成により形成される請求項6に記載の太陽電池の製造方法。

2

【請求項9】 前記選択的エッチングがフッ酸とアルコールおよび過酸化水素水との混合液を用いて行なわれる請求項6に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項10】 前記非単結晶シリコン層の堆積中あるいは堆積後に前記非単結晶シリコン層中に不純物を導入する請求項6に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項11】 i) 金属基体上に非単結晶シリコン層を堆積する工程と、

- ii) 単結晶シリコン基体の表面を多孔質化する行程と、
 - iii) 前記金属基体上の非単結晶シリコン層の表面と前記単結晶シリコン基体上の多孔質層の表面とを接触させる工程と、
 - iv) 熱処理により前記多孔質層に面した前記非単結晶シリコン層を固相エピタキシャル成長させて単結晶化すると同時に前記金属基体と前記非単結晶シリコンとの界面にシリサイド層を形成する工程と、
 - v) 選択的エッチングにより前記多孔質層を除去して前記単結晶シリコン基体と前記金属基体上の単結晶化シリコン層とを分離する工程と、
- を経て得られたことを特徴とする金属/半導体2層構造をとる半導体基体。

【請求項12】 前記非単結晶シリコン層が非晶質シリコン層である請求項11に記載の半導体基体。

【請求項13】 前記多孔質層が陽極化成により形成される請求項11に記載の半導体基体。

【請求項14】 前記選択的エッチングがフッ酸とアルコールおよび過酸化水素水との混合液を用いて行なわれる請求項11に記載の半導体基体。

【請求項15】 前記非単結晶シリコン層の堆積中あるいは堆積後に前記非単結晶シリコン層中に不純物を導入する請求項11に記載の半導体基体。

【請求項16】 i) 金属基体上に非単結晶シリコン層を堆積する工程と、

- ii) 単結晶シリコン基体の表面を多孔質化する行程と、
 - iii) 前記金属基体上の非単結晶シリコン層の表面と前記単結晶シリコン基体上の多孔質層の表面とを接触させる工程と、
 - iv) 熱処理により前記多孔質層に面した前記非単結晶シリコン層を固相エピタキシャル成長させて単結晶化すると同時に前記金属基体と前記非単結晶シリコンとの界面にシリサイド層を形成する工程と、
 - v) 選択的エッチングにより前記多孔質層を除去して前記単結晶シリコン基体と前記金属基体上の単結晶化シリコン層とを分離する工程と、
 - vi) 薄膜エピタキシャル成長法により前記単結晶化シリコン層上にシリコンエピタキシャル層を成長させる工程と、
 - vii) 前記エピタキシャル層表面に半導体接合を形成する工程と、
- を経て得られたことを特徴とする太陽電池。

【請求項17】 前記非単結晶シリコン層が非晶質シリコン層である請求項16に記載の太陽電池。

【請求項18】 前記多孔質層が陽極化成により形成される請求項16に記載の太陽電池。

【請求項19】 前記選択的エッチングがフッ酸とアルコールおよび過酸化水素水との混合液を用いて行なわれる請求項16に記載の太陽電池。

【請求項20】 前記非単結晶シリコン層の堆積中あるいは堆積後に前記非単結晶シリコン層中に不純物を導入する請求項16に記載の太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体基体および太陽電池の製造方法に関し、特に金属上に半導体を積層した基体および太陽電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 光電変換素子、中でも太陽電池はコスト的要請から金属とりわけSUSのような低価格基板上に素子を形成できることが望まれる。従って金属上に良質な半導体層をいかに作るかが重要となる。

【0003】 太陽電池を構成する半導体としては一般にシリコンが用いられ、シリコンの形態としては単結晶、多結晶およびアモルファスがある。大面積化および低コスト化の点からはアモルファスシリコンが有利とされているが、光エネルギーを起電力に変換する効率や安定性の点からは、単結晶シリコンを用いるのが好ましい。また近年においては、アモルファスシリコンなみの低コストと単結晶シリコンなみの高エネルギー変換効率とを得る目的で多結晶シリコンの使用が検討されている。ところが、このような単結晶或多結晶シリコンにおいて従来提案されている方法は塊状の結晶をスライスして板状体としこれを用いるために厚さを0.3mm以下にすることは困難であり、従って光量を十分に吸収するのに必要以上の厚さとなり、この点で材料の有効利用が十分ではなかった。即ちコストを下げるためには十分な薄型化が必要である。最近では溶融したシリコンの液滴を鋳型に流し込むスピニング法によりシリコンシートを形成する方法が提案されているが、厚さは最低でも0.1mm~0.2mm程度となり結晶シリコンとして光吸収に必要な膜厚(20~50μm)に比べまだ薄型化が十分ではない。さらにこのような薄型化ではもはやシリコンシート自体が基板としての強度を有することが困難になり、必然的にシリコンシートを支持する別の基板が要求される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、いっそのこと単結晶シリコン基板上に成長した薄膜のエピタキシャル層を基板から分離(剥離)して別の基板に貼付けたものを太陽電池に用いることで高エネルギー変換効率と低コスト化を達成する試みが提案されている(Milnes, A. G. and Feucht, D. L., "Peeled Film Technology Solar Cell

s", IEEE Photovoltaic Specialist Conference, p.338, 1975)。

【0005】 しかしながら上述の方法では基板となる単結晶シリコンと成長エピタキシャル層との間にSiGeの中間層を挿入させてヘテロエピタキシャル成長させた上に、さらにこの中間層を選択的に溶融させて成長層を剥す必要がある。一般的にヘテロエピタキシャル成長させた場合格子定数が異なるため成長界面で欠陥が誘起されやすい。また異種材料を用いるという点でプロセス・コスト的に有利であると言えない。

【0006】 またSiO₂上に蒸着した非晶質シリコン膜の上に単結晶シリコンウエハを接触させて熱処理を行い、固相成長により結晶薄膜を得る方法(平成3年春季第38回応用物理学関係連合講演会 28p-X-10)が報告されているが、シリコンウエハと固相成長層が強固に接着してしまうので成長後に分離する事が困難で、十分な熱処理が行えず、完全な単結晶を得るにまで至っていない。

【0007】 本発明の方法は上記従来技術の持つ欠点を除去し、金属基体上に良質な薄膜単結晶を得、さらにこれを用いて良好な太陽電池の製造方法を提供するものである。

【0008】 本発明の目的は金属基板上に形成した非単結晶層を固相成長で単結晶化することにより安価な金属/結晶半導体2層基体を提供することにある。

【0009】 また本発明の他の目的は単結晶半導体を用いることで高品質な太陽電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段及び作用】 本発明は、上述の従来技術における問題を解決し、上記の目的を達成すべく本発明者らによる鋭意研究の結果完成に至ったものであり、特性の良好な薄型単結晶太陽電池の製造方法及び該方法により得られた太陽電池に係わる。すなわち、本発明の半導体基体の製造方法は、金属/半導体2層構造の半導体基体の製造方法において、i)金属基体上に非単結晶シリコン層を堆積する工程と、ii)単結晶シリコン基体の表面を多孔質化する行程と、iii)前記金属基体上の非単結晶シリコン層の表面と前記単結晶シリコン基体上の多孔質層の表面とを接触させる工程と、iv)熱処理により前記多孔質層に面した前記非単結晶シリコン層を固相エピタキシャル成長させて単結晶化すると同時に前記金属基体と前記非単結晶シリコンとの界面にシリサイド層を形成する工程と、v)選択的エッチングにより前記多孔質層を除去して前記単結晶シリコン基体と前記金属基体上の単結晶化シリコン層とを分離する工程とを含むことを特徴とするものである。

【0011】 また本発明の太陽電池の製造方法は、固相エピタキシャル膜を用いた太陽電池の製造方法において、i)金属基体上に非単結晶シリコン層を堆積する工程と、ii)単結晶シリコン基体の表面を多孔質化する行程

5

と、iii)前記金属基体上の非単結晶シリコン層の表面と前記単結晶シリコン基体上の多孔質層の表面とを接触させる工程と、iv)熱処理により前記多孔質層に面した前記非単結晶シリコン層を固相エピタキシャル成長させて単結晶化すると同時に前記金属基体と前記非単結晶シリコンとの界面にシリサイド層を形成する工程と、v)選択的エッチングにより前記多孔質層を除去して前記単結晶シリコン基体と前記金属基体上の単結晶化シリコン層とを分離する工程と、vi)薄膜エピタキシャル成長法により前記単結晶化シリコン層上にシリコンエピタキシャル層を成長させる工程とを含むことを特徴とするものである。

【0012】本発明の半導体基体は、i)金属基体上に非単結晶シリコン層を堆積する工程と、ii)単結晶シリコン基体の表面を多孔質化する行程と、iii)前記金属基体上の非単結晶シリコン層の表面と前記単結晶シリコン基体上の多孔質層の表面とを接触させる工程と、iv)熱処理により前記多孔質層に面した前記非単結晶シリコン層を固相エピタキシャル成長させて単結晶化すると同時に前記金属基体と前記非単結晶シリコンとの界面にシリサイド層を形成する工程と、v)選択的エッチングにより前記多孔質層を除去して前記単結晶シリコン基体と前記金属基体上の単結晶化シリコン層とを分離する工程と、を経て得られたことを特徴とするものである。

【0013】更に本発明の太陽電池は、i)金属基体上に非単結晶シリコン層を堆積する工程と、ii)単結晶シリコン基体の表面を多孔質化する行程と、iii)前記金属基体上の非単結晶シリコン層の表面と前記単結晶シリコン基体上の多孔質層の表面とを接触させる工程と、iv)熱処理により前記多孔質層に面した前記非単結晶シリコン層を固相エピタキシャル成長させて単結晶化すると同時に前記金属基体と前記非単結晶シリコンとの界面にシリサイド層を形成する工程と、v)選択的エッチングにより前記多孔質層を除去して前記単結晶シリコン基体と前記金属基体上の単結晶化シリコン層とを分離する工程と、vi)薄膜エピタキシャル成長法により前記単結晶化シリコン層上にシリコンエピタキシャル層を成長させる工程と、vii)前記エピタキシャル層表面に半導体接合を形成する工程と、を経て得られたことを特徴とするものである。

【0014】本発明の特徴点は図1に示されるようにシリコンウエハの表面をHF溶液中で陽極化成により多孔質化し(図1(a))、あらかじめ金属基板上に堆積した非晶質シリコンの表面と形成した多孔質表面を合わせて熱処理して、多孔質側を種結晶として非晶質シリコンを単結晶化させると同時に金属基板/非晶質シリコン界面にシリサイド層を形成して良好なオーミックコンタクトを

6

得(図1(b))、多孔質層を選択的エッチングにより除去することでシリコンウエハと固相成長層を分離し(図1(c))、さらに必要に応じて固相成長層の上に通常の結晶成長法によりエピタキシャル層を所望の厚さに積んで金属基板上に単結晶シリコン薄膜を形成することである(図1(d))。

【0015】陽極化成による多孔質シリコンの形成には陽極反応に正孔が必要であり、そのため主に正孔の存在するp型シリコンで多孔質化が行なわれるとされている(T.Unagami, J. Electrochem. Soc., vol. 127, 476(1980))。しかし、一方で低抵抗n型シリコンであれば多孔質化されるという報告もあり(R.P.Holmstrom and J. Y. Chi, Appl. Phys. Lett., vol.42, 386(1983))、p型n型の別を問わず低抵抗シリコンで多孔質化が可能である。単結晶シリコンを陽極化成して得られた多孔質シリコンは、透過電子顕微鏡の観察によると数百程度の径の孔が形成されており、その密度は単結晶シリコンの半分以下になる。にもかかわらず単結晶性は維持されており、多孔質シリコンの上にLPCVD法等でエピタキシャル層が成長することは一般によく知られている。さらに多孔質シリコンは上述のようにその内部に大量の空隙が存在し体積に比べて表面積が飛躍的に増大するため、その化学エッチング速度は、通常の単結晶シリコンのエッチング速度に比べて著しく増速される。

【0016】また、通常の結晶シリコンと多孔質シリコンの選択的エッチング液としては従来NaOH水溶液のみであり、このNaOH水溶液を用いた多孔質シリコンの選択的エッチングでは、Naイオンがエッチング表面に吸着するため不純物汚染をもたらすという問題がある。

【0017】本発明者らは実験を重ね、多孔質シリコン層の上面に、金属基板上に堆積した非単結晶シリコン層特に非晶質シリコン層を接触させて熱処理をすることにより、多孔質層を種結晶として非単結晶層を固相成長させて単結晶化できること、および結晶シリコンに対してエッチング作用を持たないフッ酸とアルコールおよび過酸化水素水との混合溶液で多孔質シリコン層のみを選択的にエッチングできることを見出した。その結果、金属基板上に良質な薄膜単結晶シリコン層が形成可能であるという知見を得、本発明の完成に至った。以下に本発明者らの行った実験について図1を参照しながら説明する。

【0018】(実験1)多孔質シリコンの形成
500 μ mの厚みを持った比抵抗0.01 Ω ・cmのp型(100)単結晶シリコンウエハ101にHF水溶液中で陽極化成を行なった。陽極化成条件を表1に示す。

【0019】

【表1】

印加電圧	2.6 V
電流密度	30 mA / cm ²
陽極化成溶液	HF : H ₂ O : C ₂ H ₅ OH = 1 : 1 : 1
時 間	1 min
多孔質層の厚み	2.5 μm

【0020】得られた多孔質シリコン層102の表面を透過型電子顕微鏡で観察したところ、平均約600Å径の孔が形成されていた。また高分解能走査型電子顕微鏡で多孔質シリコン層の断面を観たところ、同様に微小な孔が基板に垂直な方向に形成されているのが確認された。また、表1の条件で陽極化成の時間を長くして多孔質シリコン層の厚みを多くし、密度について測定したところ、多孔質シリコン層の密度は1.1g/cm³であることがわ

かり、単結晶シリコンに比べて約半分となっていた。

【0021】（実験2）多孔質シリコンを種結晶とした固相成長

0.8mm厚のW（タングステン）基板103上に真空蒸着により非晶質シリコン104を0.1μm堆積し、この非晶質シリコン層の上面に実験1で形成したウエハ上の多孔質シリコン層の表面を接触させた後、一旦非晶質シリコンの結晶化温度より低い温度で熱処理を行い、多孔質シリコン102の面と非晶質シリコン104面とを密着させた。

【0022】次に密着した基板を630℃で再び熱処理し、多孔質シリコン102を種結晶として非晶質シリコン層の固相エピタキシャル層106の成長を行なった。十分時間が経ったところで熱処理を終えた。非晶質シリコン層の構造変化を観察するために、基板の断面を透過型電子顕微鏡で調べたところ、多孔質シリコンに接した非晶質シリコン層は完全に単結晶化しており、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

【0023】またW基板103／単結晶化シリコン層106の界面にはWSi₂層105が形成されているのが組成分析より分かった。

【0024】（実験3）多孔質シリコンの選択的エッチング

実験1と同じ条件で作製した多孔質シリコンに対するフッ酸とアルコールおよび過酸化水素水との混合溶液によるエッチングについて調べた。

【0025】図2に、多孔質シリコンと単結晶シリコンとを49%フッ酸と100%エチルアルコールと30%過酸化水素水との混合液（10:6:50）に攪拌することなしに浸潤したときのエッチングされた多孔質シリコンと単結晶シリ

コンの厚みの時間依存性を示す。多孔質シリコンと単結晶シリコンのエッチング開始前の厚さはそれぞれ300μm、500μmであった。

【0026】多孔質シリコンと単結晶シリコンとを上記混合液に室温で浸潤して厚みの減少を測定したところ、多孔質シリコンは急速にエッチングされ、40分程で107μm、更に80分経過で244μmもエッチングされた。このような高いエッチング速度にも関わらず、エッチング後の表面は非常に平坦であった。これに対し、単結晶シリコンでは120分経過後でもエッチングされた厚さは50Å以下であり、ほとんどエッチングされないことが明らかとなった。

【0027】次に実験2で得られた貼り合わせ基板を上記と同じ混合エッチング液に浸潤して放置したところ、多孔質シリコン層102のみが選択的にエッチングされ、ウエハ101側と金属基板103側とに分離された。水洗／乾燥後に金属基板上（多孔質層に面していた側）の様子を高分解能走査型電子顕微鏡で観察したところ、非常に表面の平坦な単結晶シリコン層が約0.1μmの厚さで形成されていた。また、ウエハの表面（多孔質層に面していた側）を同様に観たところ、やはり非常に平坦であった。

【0028】以上述べた様に多孔質層を種結晶に用いた固相成長法により金属基板上に良質な単結晶シリコン層が形成できることが示された。

【0029】本発明者らは得られた金属／単結晶シリコン2層基板を用いてさらに太陽電池の作製を試みた。

【0030】（実験4）固相成長層上への結晶成長
実験3で得られた金属基板上の固相エピタキシャル層106を用いてさらにエピタキシャル層107の成長を行なった。結晶成長法として通常のLPCVD法を用い、表2の条件で成長を行なった。

【0031】成長終了後の結晶成長表面の様子を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡により観察したところ、平坦な表面が得られており、また成長層の断面を透過型電子顕微鏡で観たところ、良好な結晶性を有する単結晶エピタキシャル層となっているのが確認された。

【0032】

【表2】

ガス流量比	基板温度	圧力	成長時間
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$ $= 0.5/80$ $1/\text{min}$	950℃	80 Torr	160 min

【0033】(実験5) 太陽電池の形成

実験1乃至4の結果を基にして太陽電池を作製した。実験1と同様にして表1の条件でシリコンウエハ101上に多孔質シリコン層102を形成した。次にW基板103上に $\rho=0.01\Omega\cdot\text{cm}$ のp型多結晶シリコンを蒸着源として真空蒸着で0.1 μm 厚の非晶質シリコン104を堆積させた。この非晶質シリコン層104の上面に上述の多孔質シリコン層102を接触させて熱処理により密着させた。密着させた基板を630℃で熱処理し、固相成長を行ない固相エピタキシャル層を形成した。次いで実験3と同様にしてフッ酸/エチルアルコール/過酸化水素水の混合液に浸潤して多孔質シリコン102を選択的にエッチングし、ウエハ101側と金属基板103側とを分離した。実験4に示したLPCVD条件で固相成長層106の上にシリコン107をエピタキシャル成長させ、約50 μm の厚みの結晶層を得た。

【0034】次に成長させたエピタキシャル層の表面にPを50KeV, $1\times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ でイオン打ち込みを行い、550℃, 1hour/800℃, 30min/550℃, 1hourの条件で連続アニールして不純物の活性化およびイオン打ち込みによるダメージの回復を行い、接合を形成した。最後にエピタキシャル層表面に透明導電膜および集電電極を真空蒸着して太陽電池を作製した。

【0035】このようにして多孔質を種結晶として固相成長を行い、更にこの固相成長層上に成長させて得られたエピタキシャル薄膜太陽電池のAM1.5(100mW/cm²)光照射下での電流-電圧特性(I-V特性)について測定を行ったところ、開放電圧0.55V、短絡光電流31mA/cm²、曲線因子0.72、変換効率12.3%となり、良好な結晶太陽電池が得られた。

【0036】以上述べた実験結果に基づいて完成に至った本発明は前述した様に、ウエハ上に多孔質層を形成し、多孔質層を種結晶として金属基板上の非単結晶層を固相成長で単結晶層にすることにより得られる金属/半導体2層構造の基体の製造方法および更にその上にエピタキシャル成長させることにより得られる結晶太陽電池の製造方法に係わるものである。本発明の特徴は多孔質層を形成するウエハの再利用が可能であり、コスト的に有利であるという点である。

【0037】本発明に使用される多孔質シリコン層を形成するための陽極化成法にはフッ酸溶液が用いられる。

10 陽極化成時に流す電流の量としてはHF濃度や所望とされる多孔質層の厚み等によって適宜決められるが、大体数mA/cm²-数十mA/cm²の範囲が適当である。またHF溶液にエチルアルコール等のアルコールを添加することにより、陽極化成時に発生する反応生成気体の気泡を瞬時に攪拌することなく反応表面から除去でき、均一にかつ効率よく多孔質シリコンを形成することができる。添加するアルコールの量はHF濃度や所望とする多孔質層の厚さによって適宜決められ、特にHF濃度が低くなりすぎないように注意して決める必要がある。

20 【0038】本発明において使用される多孔質シリコンの選択エッチング液としてはフッ酸とアルコールと過酸化水素水との混合液が用いられる。特に、過酸化水素水を添加することでシリコンの酸化を増速し、従って反応速度を無添加に比べて増速することが可能で、過酸化水素水の比率を変えることにより反応速度を制御することができる。またエチルアルコール等のアルコールを添加することによってエッチングによる反応生成気体の気泡を、攪拌することなく瞬時にエッチング表面から除去でき、均一にかつ効率よく多孔質シリコンをエッチングできる。エッチング液の各溶液濃度およびエッチング時の温度の条件は、多孔質シリコンのエッチング速度および多孔質シリコンと通常の単結晶シリコンとのエッチングの選択比が製造工程等で実用上差し支えない範囲、かつ上記アルコールの効果が損なわれない範囲において適宜決められる。

30 【0039】本発明の半導体基体および太陽電池の製造方法において使用される金属基板材料としては導電性が良好でシリコンとシリサイド等の化合物を形成する任意の金属が用いられ、代表的なものとしてW, Mo, Cr等が挙げられる。もちろん、それ以外であっても表面に上述の性質を有する金属が付着しているものであれば何でもよく、従って金属以外の安価な基板も使用可能である。シリサイド層の厚さについては特に規定はないが0.01~0.1 μm とするのが望ましい。

40 【0040】本発明において金属基板上に堆積される非単結晶シリコン層としては主に非晶質シリコンが用いられるが、多結晶シリコンを用いても構わない。

50 【0041】本発明における多孔質シリコンを用いて行なわれる固相成長の温度としては非単結晶シリコン層に非晶質シリコンを用いた場合、500℃以上とするのが適

当であり、550℃以上とするのがより好ましい。但し、多結晶シリコンを用いた場合には固相成長温度は1000℃以上の高温プロセスとなり、多孔質シリコンの構造変化をもたらした上述の増速エッチングの特性が損なわれてしまう。非単結晶シリコンの堆積法としては真空蒸着法、スパッタ法、LPCVD法、プラズマCVD法、光CVD法等が用いられる。

【0042】本発明において固相成長層上にエピタキシャル層を成長させる結晶成長法にはLPCVD法、スパッタ法、プラズマCVD法、光CVD法または液相成長法等がある。例えば、LPCVD法、プラズマCVD法または光CVD法等の気相成長法の場合に使用される原料ガスとしては SiH_2Cl_2 、 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiH_3F 、 Si_2F_6 等のシラン類およびハロゲン化シラン類が代表的なものとして挙げられる。またキャリアガスとしてあるいは結晶成長を促進させる還元雰囲気を得る目的で前記の原料ガスに加えて H_2 が添加される。前記原料ガスと水素との量の割合は形成方法および原料ガスの種類さらに形成条件により適宜所望に従って決められるが、好ましくは1:10以上1:1000以下（導入流量比）が適当であり、より好ましくは1:20以上1:800以下とするのが望ましい。

【0043】また本発明で使用する結晶成長法における温度および圧力としては、形成方法および使用する原料ガスの種類、原料ガスと H_2 との流量比等の形成条件によって異なるが、温度については例えば通常のLPCVD法では概ね600℃以上1250℃以下が適当であり、より*

*好ましくは650℃以上1200℃以下に制御されるのが望ましい。液相成長法の場合には溶媒の種類によるが Sn を用いる場合には850℃以上1050℃以下に制御されるのが望ましい。またプラズマCVD法等の低温プロセスでは概ね200℃以上600℃以下が適当であり、より好ましくは200℃以上500℃以下に制御されるのが望ましい。

【0044】同様に圧力については概ね 10^{-2} Torr～760Torrが適当であり、より好ましくは 10^{-1} Torr～760Torrの範囲が望ましい。

【0045】また本発明の太陽電池の製造法において形成する接合の深さとしては導入される不純物の量にもよるが0.05～3 μm の範囲とするのが適当であり、好ましくは0.1～1 μm とするのが望ましい。

【0046】

【実施例】以下、具体的な実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0047】実施例1

前述したように、実験1～3と同様にして図1に示すプロセスにより金属／単結晶シリコン2層半導体基板を作製した。

【0048】500 μm 厚のp型(100)シリコンウエハ101 ($\rho=0.01\Omega\cdot\text{cm}$)をHF水溶液中で表3の条件で陽極化成を行ない、ウエハ101を多孔質化して多孔質シリコン層102を形成した。

【0049】

【表3】

印加電圧	2.6 V
電流密度	30 mA / cm^2
陽極化成溶液	$\text{HF} : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1 : 1$
時間	2 min
多孔質層の厚み	5 μm

【0050】SUS基板上にMoを500Åの厚さに真空蒸着し

た。堆積条件を表4に示す。
金属基板103を形成し、その表面に通常のLPCVD装置により非晶質シリコン層104を0.2 μm 堆積し

【0051】

【表4】

ガス流量比 (ccm)	基板温度 (℃)	圧力 (Torr)	成長速度 (nm/min)
SiH_4 50	550	0.3	1.8

【0052】次に多孔質シリコン102の表面と非晶質シリコン104の表面とを重ね合わせて接触させた後、500℃で30分の熱処理を行い、ウエハとSUS基板の密着性を上げた。

【0053】続いて多孔質シリコン層104を種結晶として非晶質シリコン層104を固相エピタキシャル成長させるため、600℃で8時間熱処理を行い、非晶質シリコン層を完全に単結晶化させた。

【0054】その後、張り合わせた基板を49%フッ酸と100%アルコールと30%過酸化水素水との混合溶液 (10:6:50) に浸潤させて選択的エッチングを行なった。多孔質シリコン層が完全に除去されてウエハ101側とSUS基板側とに分離してから、SUS基板を水洗/乾燥させた。

【0055】このようにして金属基板103上に0.1μmの厚みを持った単結晶シリコン層106が形成できた。光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡により表面を調べたところ、多孔質シリコンの選択的エッチングによる単結晶シリコン層への影響は何もなかった。

【0056】また、透過型電子顕微鏡による断面観察の結果、シリコン層には良好な結晶性が維持されており、基板103/シリコン層106界面にはMoSi₂層105が形成されているのが確認された。

【0057】実施例2

実施例1と同様にして図1に示すプロセスにより金属/単結晶シリコン2層半導体基板を作製した。

【0058】500μm厚のn型(100)シリコンウエハ101 (ρ=0.01Ω・cm) をHF水溶液中で表2の条件で陽極化成を行ない、ウエハ101上に多孔質シリコン層102を形成した。

【0059】SUS基板103上にTiを500Åの厚さに真空蒸着し、その表面に表4の条件でLPCVD装置により非晶質シリコン層104を0.2μm堆積した。

【0060】次に多孔質シリコン102の表面と非晶質*

*シリコン104の表面とを重ね合わせて接触させた後、500℃で30分の熱処理を行い、ウエハ101とSUS基板103の密着性を上げた。

【0061】続いて多孔質シリコン102を種結晶として非晶質シリコン104を固相エピタキシャル成長させるため、650℃で6時間熱処理を行い、非晶質シリコン層を完全に単結晶化させた。

【0062】その後、張り合わせた基板を49%フッ酸と100%アルコールと30%過酸化水素水との混合溶液 (10:6:50) に浸潤させて選択的エッチングを行なった。多孔質シリコン層102が完全に除去されてウエハ101側とSUS基板103側とを分離してから、SUS基板を水洗/乾燥させた。

【0063】このようにして金属基板103上に0.1μmの厚みを持った単結晶シリコン層107が形成できた。光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡により表面を調べたところ、多孔質シリコンの選択的エッチングによる単結晶シリコン層への影響は何もなかった。

【0064】また、透過型電子顕微鏡による断面観察の結果、シリコン層106には、良好な結晶性が維持されており、基板/シリコン層界面にはTiSi₂層105が形成されているのが確認された。

【0065】実施例3

実施例1、2と同様にして図1に示すプロセスにより金属/単結晶シリコン2層半導体基板を作製した。

【0066】500μm厚のp型(100)シリコンウエハ103 (ρ=0.011Ω・cm) をHF水溶液中で表2の条件で陽極化成を行ない、ウエハ上に多孔質シリコン層102を形成した。

【0067】SUS基板103上にMoを500Åの厚さに真空蒸着し、その表面に表5の条件でプラズマCVD装置により非晶質シリコン層104を0.2μm堆積した。

【0068】

【表5】

ガス流量 (cc/mm)	基板温度 (℃)	圧力 (Torr)	放電電力 (W)
SiH ₄ * 10	450	0.3	5

* PH₃添加 : PH₃/SiH₄ = 3 × 10⁻⁴

【0069】次に多孔質シリコン102の表面と非晶質シリコン104の表面とを重ね合わせて接触させた後、500℃で30分の熱処理を行い、ウエハ102とSUS基板103の密着性を上げた。

【0070】続いて多孔質シリコン102を種結晶として非晶質シリコン104を固相エピタキシャル成長させるため、RTA (Rapid Thermal Annealing) 法により1200

℃30秒で熱処理を行い、非晶質シリコン層104を完全に単結晶化させた。

【0071】その後、張り合わせた基板を49%フッ酸と100%アルコールと30%過酸化水素水との混合溶液 (10:6:50) に浸潤させて選択的エッチングを行なった。多孔質シリコン層102が完全に除去されてウエハ101側とSUS基板103とに分離してから、SUS基板103を水洗

／乾燥させた。

【0072】このようにして金属基板上に0.1 μ mの厚みを持った単結晶シリコン層が形成できた。光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡により表面を調べたところ、多孔質シリコンの選択的エッチングによる単結晶シリコン層への影響は何もなかった。

【0073】また、透過型電子顕微鏡による断面観察の結果、シリコン層には良好な結晶性が維持されており、基板／シリコン層界面にはMoSi₂層105が形成されているのが確認された。

【0074】実施例4

実施例1、2と同様にして図1に示すプロセスにより金属／単結晶シリコン2層半導体基板を作製し、その上に結晶をエピタキシャル成長させて太陽電池を作製した。

【0075】500 μ m厚のn型(100)シリコンウエハ101 ($\rho=0.01\Omega\cdot\text{cm}$)をHF水溶液中で表2の条件で陽極化成を行ない、ウエハ101を多孔質化し多孔質シリコン層102を形成した。

【0076】SUS基板103上にTiを500Åの厚さに真空蒸着し、その表面に $\rho=0.001\Omega\cdot\text{cm}$ のn型多結晶シリコン20を蒸着源として真空蒸着で0.2 μ m厚の非晶質シリコン*

*層104を堆積した。

【0077】次に多孔質シリコン102の表面と非晶質シリコン104の表面とを重ね合わせて接触させた後、500℃で30分の熱処理を行い、ウエハ102とSUS基板103側との密着性を上げた。

【0078】続いて多孔質シリコン102を種結晶として非晶質シリコン104を固相エピタキシャル成長させるため、650℃で6時間熱処理を行い、非晶質シリコン層104を完全に単結晶化させた。

10 【0079】その後、張り合わせた基板を49%フッ酸と100%アルコールと30%過酸化水素水との混合溶液(10:6:50)に浸潤させて選択的エッチングを行なった。多孔質シリコン層102が完全に除去されてウエハ101側とSUS基板103側とに分離してから、SUS基板を水洗／乾燥させた。

【0080】LPCVD装置により表6の形成条件でエピタキシャル成長を行いシリコン107を膜厚約50 μ mとした。

【0081】

【表6】

ガス流量比 (l/min)	基板温度 (℃)	圧力 (Torr)	成長時間 (min)
SiH ₂ Cl ₂ /H ₂ * = 0.5/80	950	80	160

* PH₃添加 : PH₃/SiH₂Cl₂ = 3 × 10⁻⁶

【0082】次にエピタキシャル層107の表面にBCl₃を拡散源として950℃の温度でBの熱拡散を行ってp⁺層を形成し、0.5 μ m程度の接合深さを得た。形成されたp⁺層表面のデッド層をウェット酸化後、エッチングにより除去し、約0.2 μ mの適度な表面濃度をもった接合深さを得た。

【0083】最後にEB(Electron Beam)蒸着によりITO透明導電膜(820Å)／集電電極(Cr/Ag/Cr(200Å/1 μ m/400Å))をp⁺層上に形成した。

【0084】このようにして得られた薄膜結晶シリコン太陽電池についてAM1.5(100mW/cm²)光照射下でのI-V特性について測定したところ、開放電圧0.59V、短絡光電流31mA/cm²、曲線因子0.74となり、エネルギー変換効率13.5%を得た。このように多孔質シリコンを種結晶として固相成長を行い、更にこの固相成長層上に成長させたエピタキシャル層を用いて良好な特性を示す薄膜結晶太陽電池が作製出来た。

【0085】実施例5

実施例4と同様にして薄膜結晶太陽電池を作製した。

【0086】500 μ m厚のp型(100)シリコンウエハ10

1 ($\rho=0.01\Omega\cdot\text{cm}$)をHF水溶液中で表2の条件で陽極化成を行ない、ウエハ上に多孔質シリコン層102を形成した。

【0087】SUS基板103上にMoを500Åの厚さに真空蒸着し、その表面に $\rho=0.001\Omega\cdot\text{cm}$ のp型多結晶シリコンを蒸着源として真空蒸着で0.2 μ m厚の非晶質シリコン層104を堆積した。

【0088】次に多孔質シリコン102の表面と非晶質シリコン104の表面とを重ね合わせて接触させた後、500℃で30分の熱処理を行い、ウエハ102とSUS基板103との密着性を上げた。

【0089】続いて多孔質シリコン102を種結晶として非晶質シリコン104を固相エピタキシャル成長させるため、600℃で8時間熱処理を行い、非晶質シリコン層104を完全に単結晶化させた。

【0090】その後、張り合わせた基板を49%フッ酸と100%アルコールと30%過酸化水素水との混合溶液(10:6:50)に浸潤させて選択的エッチングを行なった。多孔質シリコン層102が完全に除去されてウエハ101側とSUS基板103側とに分離してから、SUS基板を水洗／乾

燥させた。

* μm とした。

【0091】LPCVD装置により表7の形成条件でエ
ピタキシャル成長を行いシリコン層107の膜厚を約50*

【0092】
【表7】

ガス流量比 (l/min)	基板温度 ($^{\circ}\text{C}$)	圧力 (Torr)	成長時間 (min)
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$ * = $0.5/80$	950	80	160

* B_2H_6 添加: $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_2\text{Cl}_2 = 2 \times 10^{-6}$

常圧CVD装置によりPSGを6000Å堆積し、これを拡散
源として950 $^{\circ}\text{C}$ の温度でPの熱拡散を行ってn $^+$ 層を0.1 μ
m形成した。続いてPSGをエッチングで除去した後に、I
TO透明導電膜(820Å)/集電電極(Cr/Ag/Cr(200Å/1
 $\mu\text{m}/400\text{Å}$))をn $^+$ 層上に形成した。

【0093】このようにして得られた薄膜結晶シリコン
太陽電池についてAM1.5(100mW/cm 2)照射下でのI-V特
性について測定したところ、開放電圧0.58V、短絡光電
流30mA/cm 2 、曲線因子0.77となり、エネルギー変換効率
13.4%を得た。

【0094】実施例6

※

※実施例4, 5と同様にしてp $^+$ $\mu\text{c-Si}$ /結晶シリコンヘテ
ロ型太陽電池を作製した。

【0095】実施例3で作製した基板を用いて、LPC
VD装置により表6の形成条件でエピタキシャル成長を
行いシリコン層の膜厚を約50 μm とした。

【0096】エピタキシャル層の上に通常のプラズマC
VD装置により、表8に示す条件でp型 $\mu\text{c-Si}$ を200Å堆
積させた。この時の $\mu\text{c-Si}$ 膜の暗導電率は $\sim 10\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ で
あった。

【0097】

【表8】

ガス流量比	基板温度	圧力	放電電力
$\text{SiH}_4/\text{H}_2 =$ $1\text{cc}/20\text{cc}$ $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4 =$ 2.0×10^{-3}	250 $^{\circ}\text{C}$	0.5 Torr	20 W

【0098】このようにしてヘテロ型pn接合を形成した
後にその上に透明導電膜としてITOを約850Å電子ビーム
蒸着し、さらに集電電極(Cr/Ag/Cr(200Å/1 $\mu\text{m}/400$
Å))を形成した。

【0099】このようにして得られたp $^+$ $\mu\text{c-Si}$ /結晶シ
リコンヘテロ型太陽電池のAM1.5照射下でのI-V特性の
測定を行ったところ、開放電圧0.62V、短絡光電流32mA/
cm 2 、曲線因子0.7となり、変換効率13.9%という高い値
が得られた。このようにヘテロ接合を用いることにより
さらに高い開放電圧が得られる。以上述べたように、本
発明によれば、金属基体上に良質な単結晶シリコン層を
形成することができ、これにより高品質で安価な太陽電
池が製造されることが示された。

【0100】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明によれ
ば、特性の良好な結晶薄膜太陽電池を金属基体上に形成

することが可能となった。これにより、量産性のある安
価で良質の薄型太陽電池を市場に提供することができる
ようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の半導体基体の製造工程を説明する模式
図である。

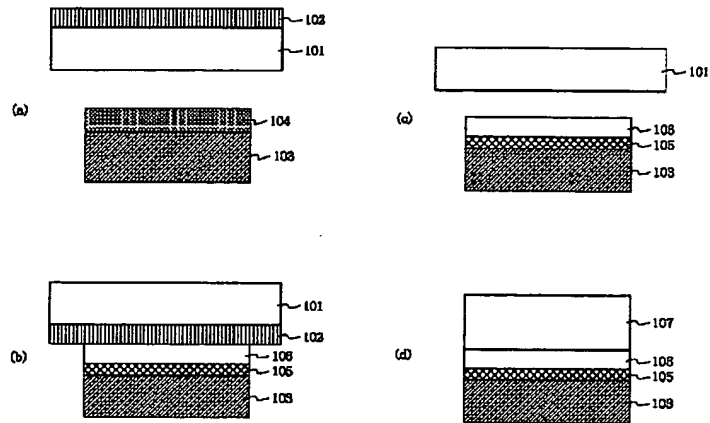
【図2】選択エッチング液でエッチングされた多孔質シ
リコンと単結晶シリコンの厚みの時間依存性について示
したグラフである。

【符号の説明】

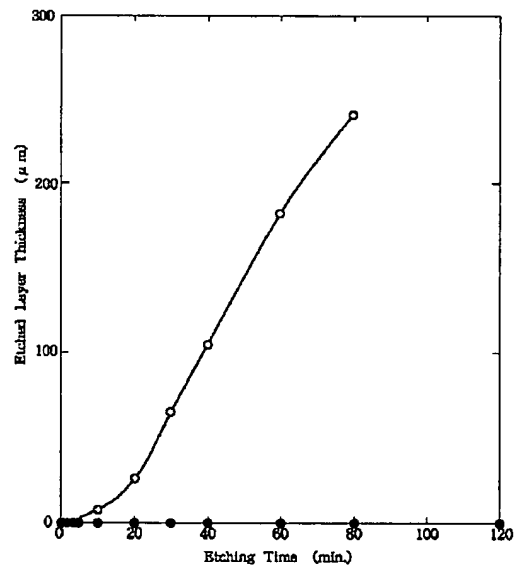
- 101 シリコンウエハ
- 102 多孔質シリコン層
- 103 金属基板
- 104 非単結晶シリコン層
- 105 シリサイド層
- 106 固相エピタキシャル層

107 エピタキシャルシリコン層

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.